

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128977

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

C08G 64/06

(21)Application number : 10-307211

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 28.10.1998

(72)Inventor : FUNAKOSHI WATARU  
KANEKO HIROAKI  
SASAKI KATSUJI

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polycarbonate having an excellent color hue by the fusion condensation polymerization using a carbonate diester as a raw material.

SOLUTION: A method is provided for producing an aromatic polycarbonate by the fusion condensation polymerization between a dihydroxy compound containing, as a main component, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane and an aromatic carbonate ester containing, as a main component, diphenyl carbonate in the presence of a basic ester exchanging catalyst, wherein 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane has an ortho rhombic crystal structure.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128977

(P2000-128977A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 64/30

C 0 8 G 64/30

4 J 0 2 9

64/06

64/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平10-307211

(71) 出願人 000003001

(22) 出願日

平成10年10月28日 (1998.10.28)

帝人株式会社  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 船越 渉

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 兼子 博幸

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74) 代理人 10007263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造法

(57) 【要約】

【課題】 溶融縮重合反応による色相の良好なポリカーボネートの製造法を提供する。

【解決手段】 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主たる成分とするジヒドロキシ化合物と、炭酸ジフェニルを主たる成分とする芳香族炭酸エステルとを塩基性エステル交換触媒の存在下溶融重縮合性せしめ芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、該2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが、オルト斜方晶系結晶構造を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを主たる成分とするジヒドロキシ化合物と、炭酸ジフェニルを主たる成分とする芳香族炭酸エステルとを塩基性エステル交換触媒の存在下溶融重合せしめ芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、該2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが、オルト斜方晶系結晶構造を有することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造法。

【請求項2】 上記塩基性エステル交換触媒が(ア)塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物及び(イ)アルカリ金属化合物を含有する触媒であり、(ア)塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物を2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当たり10～500マイクロモル、かつ(イ)アルカリ金属化合物をアルカリ金属元素として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当たり、0.01～5マイクロモル当量使用することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色調の良好な芳香族ポリカーボネートに関するものであり、更に詳しくは、特定結晶構造の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用することにより、色調の良好な芳香族ポリカーボネートを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂は、光学特性、電気特性、寸法安定性に優れ、しかも自己消火性であり、且つ耐衝撃性、などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などに優れた性質を持っており、このため広範な用途に、大量に使用されている。

【0003】このようなポリカーボネート樹脂の製造法としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物にホスゲンを直接反応させる方法：(界面重合法)、あるいは2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジフェニルなどの芳香族炭酸エステルとを溶融状態でエステル交換反応させる方法：(溶融法)などが知られている。

【0004】このような製造方法の中で、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジフェニルなどのエステル交換反応(溶融法)による方法は、界面重合法に比べて有毒なホスゲンやメチレンクロリド等のハロゲン化合物を溶媒として使用する問題がなく、安価にポリカーボネートを製造出来る利点があり、将来有望であると考えられている。

【0005】エステル交換反応による溶融法ポリカーボネート製造法では、製造効率を上げる為、通常エステル

交換触媒、特に塩基性エステル交換触媒を使用する。

プラスチック材料講座 17 ポリカーボネート  
頁48～53頁

日刊工業新聞社 立川利久、坂見昭一  
【0006】これらのエステル交換触媒のなかで、塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物とアルカリ金属化合物とを併用する触媒系が、ポリカーボネートの生産性が良好であり、得られるポリカーボネートの色調等の物性が良好であり、ポリマー分子中の分岐構造の生成も少なく、かつ該ポリカーボネートの溶融流動性等の物性も良好であるので好ましい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、溶融重合法ポリカーボネートは、エステル交換触媒としてアルカリ金属化合物、および/又はその他の金属化合物を使用するため、又さらに高温条件下溶融重合を行うため、その色調が界面重合法により製造したものに比較し黄色味が強く、商品として販売するには問題がある。この問題を解決するため触媒、反応法、反応装置材質、原料中不純物等の多くの観点より検討が加えられてきたが、いまだ十分な解決をみていない。

## 【0008】

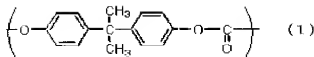
【課題を解決するための手段】本発明者らは、溶融重合法により製造するポリカーボネートの色調を改良すべく触媒、反応機材質、反応条件、原料不純物、さらに各種安定剤等につき研究を重ねてきたが、特定触媒系において特定量の触媒を使用し、原料に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとしてオルト斜方晶系結晶構造を有するものを使用することにより、ポリカーボネートの色調を製品を商品化しうるまで向上させることを見出し本発明に到達した。

【0009】即ちエステル交換触媒が(ア)塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物、及び(イ)アルカリ金属化合物を含有する触媒であり、(ア)塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物を2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当たり10～500マイクロモル、(イ)アルカリ金属化合物をアルカリ金属元素として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1モル当たり0.01～5マイクロモル当量使用し、(ウ)原料2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとしてオルト斜方晶系結晶構造を有するものを使用することにより、溶融重合法で製造されるポリカーボネートの色調を商品化しうるまで向上することを見出した。

【0010】本発明におけるポリカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物、即ち2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと芳香族炭酸エステル、即ち炭酸ジフェニルを主たる原料とする、下記(1)式で表わされる繰り返し単位を主たる構成要素とするものである。

## 【0011】

## 【化1】



【0012】本発明において該2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの結晶構造はオルソ斜方晶系、単斜晶系が公知であるが、本発明者らは、原料である2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのこれらの結晶系と特定触媒系を使用した溶融重合法ポリカーボネートの色調との関係を検討した結果、結晶形がオルソ斜方晶系に属する2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用するとき、得られるポリカーボネートの色調が良好であることを見出した。

【0013】オルソ斜方晶系2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用するとき、ポリマー色調が良好となる明確な理由は不明であるが、本発明者らは結晶の不純物を吸着する表面活性に差があるのではないかと推定している。

【0014】オルソ斜方晶系2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得る方法としては、例えば分別溶融結晶化により2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを精製する方法、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの結晶付加物を得た後、結晶付加物を分解して精製する方法などが挙げられる。

【0015】本発明において上記2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン以外に少量の、置換基を有していてもよい脂肪族、あるいは芳香族のジヒドロキシ化合物、ジカルボン酸、およびオキシ酸とを所定の目的、例えばガラス転移温度の制御、あるいは流動性の向上、屈折率のアップ、あるいは複屈折の低減等の光学的性質の制御等を目的として各種モノマーを必要に応じて1種あるいは2種以上を含有させることも可能なことは言うまでもない。

【0016】このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、レゾルシノール、ヒドロキノ、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、およびビス

(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等が挙げられる。

【0017】脂肪族ジヒドロキシ化合物としては例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、およびポリテトラメチレングリコール等が例示される。

【0018】ジカルボン酸類としてはたとえばコハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、さらにオキシ酸類としては例えばp-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフト酸、および乳酸等が挙げられる。

【0019】芳香族炭酸エステルとしては、具体的にはジフェニルカーボネート以外に、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジn-ブチルカーボネート、およびビス(4-フェニルフェニル)カーボネート等が挙げられる。その他ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、およびジシクロヘキシルカーボネート等も所望により使用できることは当然である。これらの内ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点よりも好ましいものとして挙げられる。

【0020】触媒系についてはすでに記述した如く、(ア)塩基性窒素化合物あるいは塩基性リン化合物と(イ)アルカリ金属化合物を含有する触媒系が使用されるが、アルカリ金属としてその使用量を芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し0.01〜5マイクログラムに押さえておく事が好ましい。ポリカーボネート樹脂中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかる量範囲において使用することによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性よく実施するとともに、得られたポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成するために好ましいものとなる。

【0021】触媒として本発明に使用されるアルカリ金属化合物としては、たとえばアルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩、チオシアネート、ステアリル酸塩、水素化銅素塩、安息香酸塩、燐酸水素化合物、ビスフェノールの塩、およびフェノールの塩等が挙げられる。

【0022】具体例としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸

水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸セシウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸リチウム、亜硝酸セシウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化硼素ナトリウム、水素化硼素カリウム、水素化硼素リチウム、フェニル化硼素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸水素ジリチウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、およびフェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

【0023】触媒として使用されるアルカリ金属化合物は、芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し、アルカリ金属元素として0.01~5マイクロ当量の範囲で使用される。上記の意味でより好ましくは0.05~5マイクロ当量の範囲で使用される。さらに好ましくは0.08~4マイクロ当量の範囲で使用される。上記範囲を逸脱すると、得られるポリカーボネートの諸物性に悪影響を及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず高分子量のポリカーボネートが得られない等の問題があり好ましくない。

【0024】又触媒として含窒素塩基性化合物としてはたとえば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド( $\phi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )、およびヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムプロピオネート、テトラブチルアンモニウムラクテート、ベンジルトリメチルアンモニウムアセテート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウム安息香酸塩、およびテトラメチルアンモニウム炭酸塩などのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有するアンモニウムカルボキシレート、およびアンモニウム炭酸塩類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンなどの第三級アミン、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、

テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、およびテトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ )などの塩基性塩などを挙げることができる。

【0025】また塩基性リン化合物としてはテトラメチルホスホニウムヒドロキシド、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有するホスホニウムヒドロキシド類、テトラメチルホスホニウムアセテート、テトラエチルホスホニウムプロピオネート、テトラブチルホスホニウムラクテート、ベンジルトリメチルホスホニウムアセテート、ヘキサデシルホスホニウム安息香酸塩、およびテトラメチルホスホニウム炭酸塩などのアルキル、アリール、アルキルアリール基などを有するホスホニウムカルボキシレート、およびホスホニウム炭酸塩類、あるいはテトラメチルホスホニウムボロハイドライド、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、およびテトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどの塩基性塩などを挙げることができる。

【0026】上記塩基性窒素化合物、塩基性リン化合物は、塩基性窒素化合物、塩基性リン化合物中の塩基性窒素、リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対し、10~500マイクロ当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は同じ基準に対し20~500マイクロ当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し50~300マイクロ当量となる割合である。

【0027】本発明方法においてはポリカーボネート溶融重合時、所定の重合度にした後、特定サリチル酸エステルを作用させることによりポリカーボネートのOH末端基を好適に減少せしめることができる。

【0028】即ち所定の重合度にしたポリカーボネートのOH末端基濃度を、NMR分光器により測定し、OH末端基1モル当たり上記サリチル酸エステルを0.7~10モル、特に好適には1~2モル反応させることによりポリカーボネート中のOH基濃度を30eq/t.o.n以下、特に好ましくは20eq/t.o.n以下にまで減少させることができる。これによりポリカーボネートを空気中高温下保持した場合の着色を好ましく低減できる。

【0029】これらサリチル酸エステルとしては具体的に、2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メチルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-4'-エチルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-3'-プロピルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-4'-ドデシルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニル

エニル-4'-ヘキサデシルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'、4'ジブチルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-ジノニルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-シクロヘキシルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-ビフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-クミルフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-メトキシフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-4'-ブトキシフェニルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-4'-クミルオキシフェニルカーボネート、ジ(2-メトキシカルボニルフェニル)カーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2-エトキシフェニルカーボネート、および2-メトキシカルボニルフェニル-2'-(O-メトキシカルボニルフェニル)オキシクミルフェニルカーボネートのごとき2-メトキシカルボニルフェニルアリールカーボネート類；2-メトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-ブチルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-セチルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-ラウリルカーボネート、2-メトキシカルボニルフェニル-2'-エトキシカルボニルエチルカーボネート、および2-メトキシカルボニルフェニル-2'-(O-メトキシカルボニルフェニル)オキシカルボニルエチルカーボネートのごとき2-メトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類；2-エトキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-プロピルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-ヘキシルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-ジブチルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-ジノニルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-シクロヘキシルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-クミルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-4'-エトキシカルボニルフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-4'-クミルオキシフェニルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-2'-メトキシカルボニルフェニルカーボネート、およびジ(2-エトキシカルボニルフェニル)カーボネートのごとき2-エトキシカルボニルフェニル-アリールカーボネート類；2-エトキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-ブチルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-セチルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-2'-メトキシカルボニルエチルカーボネート、2-エトキシカルボニルフェニル-2'-エトキシカルボニルフェニルカーボネート、および2-エトキシカルボニルフェニル-2-(O-エトキシカルボニルフェニル)オキシカルボニルエチルカーボネートのごとき2-エトキシカルボニルフェニル-アルキルカーボネート類；(2-メトキシカルボニル

フェニル)ベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-メチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-クミルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-ブトキシベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-2-メトキシカルボニルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-メトキシカルボニルベンゾエート、(2-メトキシカルボニルフェニル)-4-エトキシカルボニルベンゾエート、3-(O-メトキシカルボニルフェニル)オキシカルボニル安息香酸(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル、および4-(O-エトキシカルボニルフェニル)オキシカルボニル安息香酸(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステルのごとき、芳香族カルボン酸の(2'-メトキシカルボニルフェニル)エステル；(2-エトキシカルボニルフェニル)ベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-メチルベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-ブチルベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-ノニルベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-クミルベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-メトキシベンゾエート、(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-クミルオキシベンゾエート、および(2-エトキシカルボニルフェニル)-4-エトキシカルボニルベンゾエートのごとき芳香族カルボン酸の(2'-エトキシカルボニルフェニル)エステル；(2-メトキシカルボニルフェニル)ステアレート、(2-メトキシカルボニルフェニル)オレート、(2-エトキシカルボニルフェニル)シクロヘキサカルボン酸エステル、ビス(2-メトキシカルボニルフェニル)サクシネート、およびビス(2-メトキシカルボニルフェニル)アジペートのごとき脂肪族カルボン酸エステルが挙げられる。

【0030】本発明において溶融重合終了時点あるいは以後に於いて、ポリカーボネートの残存溶融性を0.5%以下に低減しておくことが好ましい。かかる処理によりポリカーボネート樹脂の加水分解条件下における安定性を好ましく向上させることができる。本目的を達成するためには、スルホン酸エステル、スルホン酸ホスホニウム塩、又はアンモニウム塩の1種あるいはそれ以上を、エステル交換触媒として使用したアルカリ金属化合物のアルカリ金属元素1化学当量当たり0.5〜3.0化学当量、より好ましくは0.9から1.0化学当量を用いる事により達成しうる。

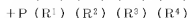
【0031】本発明で使用するスルホン酸ホスホニウム塩、あるいはアンモニウム塩は

【0032】

## 【化2】

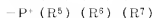
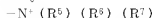
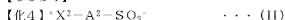


(ここでA<sup>1</sup>は置換基を有していてもよいm価の炭化水素基であり、X<sup>1</sup>はアンモニウム、またはホスホニウムカチオンである。mは1~4の整数である。)

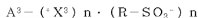


(式中R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は互いに独立に水素原子、または一価の炭化水素基である。)で表わされるカチオンを挙げることができる。

【0034】



(ここでR<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>は互いに独立に水素原子、または一価の炭化水素基である。)で表わされるカチオンを挙げるすることができる。



(ここでA<sup>3</sup>はn価の炭化水素基であり、X<sup>3</sup>はアンモニウム、またはホスホニウムカチオンである。nは2~4の整数である。ここでアンモニウム、またはホスホニウムカチオンとしては(IIa)又は(IIb)で表わされる物を挙げる事ができる。)

【0037】上記式(I)で表わされる化合物の具体的な例としては、たとえば、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ペンゼンスルホン酸テトラメチルホスホニウム塩、ペンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルペンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルペンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルペンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩、ペンゼンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩、ドデシルペンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩、 $-SO_3 - (CH_2)_9 - P^+(C_2H_5)_3 \cdot ^-SO_3 - (CH_2)_{15} - P^+(C_4H_9)_3 \cdot ^-SO_3 - (CH_2)_{15} - N^+(C_4H_9)_3 \cdot \{ (C_4H_9)_3 \cdot P^+ - (CH_2)_{16} - P^+(C_4H_9)_3 \}$ 、および $(CH_2 - C_6H_4 - SO_3^-)_2$ 等々である。

【0038】本発明で使用するスルホン酸エステルとしては、たとえばデカンスルホン酸メチル、デカンスルホン酸ブチル、ノナンスルホン酸ベンチル、ドデシルスルホン酸エチル、ヘキサデシルスルホン酸ノニル、ペンゼンスルホン酸メチル、トルエンスルホン酸ブチル、トールブチルペンゼンスルホン酸オクチル、2, 4-ジエチルペンゼンスルホン酸プロピル、ドデシルペンゼンスルホン酸ブチル、ヘキサデシルペンゼンスルホン酸エチル、ナフタレンスルホン酸ノニル、およびジフェニルスルホン酸ベンチル等があげられる。

【0039】本発明に於いて、安定化ポリカーボネート

ここでアンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンとしては

【0033】

【化3】



(ここでA<sup>2</sup>は2価の炭化水素基であり、X<sup>2</sup>はアンモニウム、またはホスホニウムカチオンである。)ここでアンモニウム、またはホスホニウムカチオンとしては

【0035】

【化5】



【0036】

【化6】



組成物を製造するために、樹脂物性改良剤をポリカーボネート樹脂100重量部当たり0.001~10重量部を添加するのが好ましい。本発明で使用する樹脂物性改良剤としては、例えばリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、および高級脂肪酸エステルを第一の対象とするが、その他の通常使用される樹脂物性改良剤の使用を制限するものではない。

【0040】発明の目的を達成するため重要なことは、これらの樹脂物性改良剤中の酸性物質の含量を低い水準に押さえることである。即ちこれらの剤の酸価を10eq/t on以下にすることが本発明の目的を達成するのに必要である。かかる剤の酸価を10eq/t on以下にするには好適な低沸点有機溶媒、特に沸点が150℃以下、さらに好ましくは100℃以下、室温以上、より好ましくは30℃以上の不活性溶媒、たとえばアセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等に溶解し、イオン交換樹脂処理した後該溶媒を減圧下除去することにより容易に達成できる。

【0041】本発明で使用するリン系酸価防止剤としては例えば、ビス(2, 3-ジエチルペンチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(2, 6-ジエチルペンチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリチルジホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、テトラフェニルプロピレングリコールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、2, 4'-メチレンビス(4, 6-ジエチルペンチルフェニル)オクチルホスファイト、および2-1{2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンジド、

f} {1, 3, 2} ジオキサフォスフェニン6-イル) オキシ}-N, N'-ビス {2- { {2, 4, 8, 10-テトラキス (1, 1ジメチルエチル) ジペンジ {d, f} {1, 3, 2} ジオキサフォスフェニン6-イル) オキシ}-エチル) エタナミン等のアリールアルキルホスファイト類、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリメオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリアルペンタエリスチルジホスファイト、ビス (トリデシル) ペンタエリスリチルジホスファイト、トリス (2-クロロエチル) ホスファイト、およびトリス (2, 3-ジクロロプロピル) ホスファイト等のトリアルキルホスファイト類、トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスファイト類; トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス (エチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジメチルブチルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、およびトリス (ヒドロキシフェニル) ホスファイト等のトリアリールホスファイト類、水添ビスフェノール-Aのペンタエリスリチルホスファイトポリマー、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリアルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス (2-クロロエチル) ホスフェート、およびトリス (2, 3-ジクロロプロピル) ホスフェート等のトリアルキルホスフェート類; トリシクロヘキシルホスファイト等のトリシクロアルキルホスフェイト類、およびトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス (エチルフェニル) ホスフェート、トリス (2, 4-ジメチルブチルフェニル) ホスフェート、およびトリス (ノニルフェニル) ホスフェート、トリス (ヒドロキシフェニル) ホスフェート等のトリアリールホスフェート類、テトラキス (2, 4-ジメチルブチルフェニル)-4, 4-ビスフェニレンジホスホナイト、および4, 4'-フェニレンジホスフィン酸テトラキス (2, 4-ジメチルブチルフェニル) 等のホスホナイト類等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

【0042】フェノール系殺菌防止剤としてはたとえばノオクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルブチルフェニル) プロピオネート、テトラキス {メチレン-3-(3', 5'-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート} メタン、1, 1, 3-トリス {2-メチル-4-ヒドロキシ-5-メチルブチルフェニル} ブタン、ジステアリアル (4-ヒドロキシ-3-メチル-5-メチルブチルペンジル) マロネート、トリエチレングリコールビス {3-(3-メチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ

オネート}、1, 6-ヘキサンジオール-ビス {3-(3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート}、2, 4-ビス (n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5-ジメチルブチル-アニリン)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス {3-(3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート}、2, 2'-チオジエチレンビス {3-(3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート}、2, 2'-チオビス (4-メチル-6-メチルブチルフェニル)、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシペンジルフオフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシペンジル) ベンゼン、ビス (3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシペンジルスレボエチル) カルシウム、トリス (3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシペンジル) -イソシアヌレート、2, 4-ビス { (オクチルチオ) メチル } -O-クレゾール、イソオクチル-3-(3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 5, 7, 8-テトラメチル-2 (4', 8', 12'-トリメチルトリデシル) クロマン-6-オール、N, N'-ビス {3-(3, 5-ジメチルブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル} ヒドラジン、および4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジメチルブチルフェノール等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

【0043】本発明で使用される型剤としては従来公知のものが良好に使用できる。例えば脂肪酸カルボン酸とアルコールのエステルが好ましく使用できる。例えば飽和、または不飽和の脂肪族モノ、あるいはトリカルボン酸とエタノール、ブタノール、あるいはステアリアルアルコール等の飽和、または不飽和の1価のアルコール、エチレングリコール、1, 4-ペンタエリトール、あるいはジエチレングリコール等の飽和、または不飽和の2価のアルコール、グリセロール等の飽和、または不飽和の3価のアルコール、ペンタエリスリトール等の飽和、または不飽和の4価のアルコール、または5価以上等の飽和、または不飽和の多価アルコールとのエステルが挙げられるが、これらに限定される物ではない。

【0044】なおここで脂肪酸カルボン酸とは脂環式のカルボン酸をも包含する。好ましくは式

【0045】

【化7】 $C_nH_{2n+1}-COOH$ 又は式 $HOOC-C_nH_{2n}-COOH$   
(ここでnは5~34の整数である) で表わされる脂肪酸と、次式

【0046】



【化8】 $C_n \cdot H_{2n+1} - CH_2OH$ ,  $(R^1)(R^2)C(CH_2OH)_2$ ,  $(HOCH_2)_4 - C$ ,  $(R^3)(CH_2OH)_2 - C - R^4$ ,  $C(CH_2OH)_2(R^5)$ ,  $(HOC H_2)_3 - C - R^4 - C - (CH_2OH)_3$ , および  $HOC H_2 - CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CH_2OH$  (式中  $n$  は1~20の整数であり、 $R^1, R^2$  はそれぞれ独立に炭素数1~10の置換基を有しているもよいアルキル基、又は $R^1$ と $R^2$ が結合して5又は6員環を形成し、 $R^3$  および $R^5$  はそれぞれ独立して炭素数1~4の置換基を有しているもよいアルキル基、 $R^4$  は炭素数1~4のアルキレン基又は $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n-$  (ここで $n$  は1~4の整数) のいずれかにより表わされるアルコールとのエステルを使用する。

【0047】上記式で表わされるカルボン酸の具体例としては：ステアリン酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキシン酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリン酸、テトラリオンコンタン酸、グルタル酸、アジピン酸、およびアゼライン酸等を挙げることができる。又上記式で表わされるアルコールの具体例としては、グリセリン、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、およびジペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0048】触媒剤として使用できるカルボン酸とアルコールのエステル化合物は、具体的にはペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、グリセロールトリベヘネート、グリセロールジラウレート、グリセロールモノステアレート、トリメチロールプロパントリカプレート、トリメチロールプロパンジオレート、トリメチロールプロパンモノステアレート、パラフィンワックス、ポリシロキサン、ポリカブラクトン、およびエリカ酸アミド等々である。

【0049】本発明所望の目的を達成するため従来公知の各種添加剤を使用できる。例えば光安定剤としての、2-(3-メチルチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジメチルチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-5-ジメチルチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、および2-(2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)フェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系化合物、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、および2, 4-ジメチルチルフェニル、および3, 5-ジメチルチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系化

合物が挙げられる。

【0050】紫外線吸収剤例えばエチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系化合物、クエンチナーとしては例えばニッケルジブチルジチオカーバメート、および1, 2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)}-2-エチルヘキサリルアミンニッケル等のニッケル系クエンチナー、金属不活性化剤としては例えば $N, N' - \{3-(3, 5-ジメチルチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル\}$ ヒドラジン等の化合物、金属石鹸としては例えばステアリン酸カルシウム、およびステアリン酸ニッケル等の化合物、又造粒剤としては例えばジ(4-tert-ブチルフェニル)ホスホン酸ナトリウム、ジベンジリデンソウビトール、およびメチレンビス(2, 4-ジメチルチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウム塩等のソリビトール系、およびリン酸塩系化合物が挙げられる。

【0051】帯電防止剤としては例えば $(\beta$ -ラウラミドプロピル)トリメチルアンモニウムスルフェート等の第4級アンモニウム塩系、アルキルホスフェート系化合物が挙げられる。難燃剤としては例えばトリス(2-クロロエチル)ホスフェートなどの含ハロゲンリン酸エステル類、ヘキサプロモシクロデカン、およびデカブromoフェニルオキシドなどのハロゲン化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、および水酸化アルミニウムなどの金属無機化合物類、これらの混合物が挙げられる。

【0052】

【発明の効果】本発明により、特定結晶構造の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用することにより、色調の良好な芳香族ポリカーボネートを製造することができる。

【0053】

【実施例】以下実施例において、オルソ斜方晶系の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用したとき、色調の良好なポリカーボネートが得られることを、特に各種添加剤と併用したとき色調の優位性が得られることを示す。実施例においてはオルソ斜方晶系の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを、また比較例においては単斜晶系の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用した。

【0054】[実施例1~8、比較例1~8] 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；(結晶系：オルソ斜方晶系)；228重量部、炭酸ジフェニル；220重量部及び表中に示す種類、量の触媒を攪拌装置、蒸留塔及び、減圧装置を備えた反応槽に仕込み、窒素置換した後、140℃で溶解した。30分間攪拌後、内温を180℃に昇温し、内圧1.00mmHgで30分間反応させ、生成するフェノールを溜去した。

【0055】ついで内温を200℃に昇温しつつ徐々に減圧し50mmHgで30分間フェノールを溜去しつつ反応させた。さらに220℃、30mmHgまで徐々に

昇温、減圧し、同温度、同圧力条件下で30分間反応させ、さらに240℃、10mmHg、260℃、1mmHg、270℃、1mmHg以下にまで上記と同じ手順で昇温、減圧を繰り返して反応を続行した。

【0056】最終的に同温同圧で重合反応を継続し重合反応装置の攪拌電力より判断し、ポリカーボネートの固有粘度が約0.35近傍(あるいは0.45近傍)になった時点で、ポリマーの一部を採取し固有粘度、末端水酸基濃度を測定した。得られたポリマーの固有粘度、末端水酸基濃度を下記表1、2中に示す。表1中の実施例1～4、比較例1～4は一般成形用のポリカーボネート組成物、表2中の実施例5～8、比較例5～8はディスク成形用のポリカーボネート組成物である。

【0057】[末端封止反応、触媒不活性化] 該ポリカーボネート100重量部当たり末端封止剤(2-メトキシカルボニルフェニルフェニルカーボネート)の所定量を50mmHgの減圧下270℃で添加した。その後270℃、1mmHg以下で5分間末端封止反応を継続した。その後下記表1、2中の触媒不活性化剤を添加し、同温同圧にて10分間混合攪拌し、触媒を失活、不活性化した。ポリカーボネートのOH基をフェノキシ基、又はその他の不活性基に変換しておくことにより、該樹脂を空気等の酸化的雰囲気下加熱条件下使用時の着色を低い水準に押さえておくのに好適である。得られたポリカーボネートの末端水酸基濃度、固有粘度、および色相(カラーL/a/b値)を下記表1、2中に示す。表中別途記載のある場合は下記表1、2中記載の樹脂物性改良剤を上記ポリマー100重量部当たり表中記載の樹脂物性改良剤を添加し2軸ルーダーで押しだしチップ化した。

【0058】[分析:ポリカーボネート組成物及び原料品質物性の測定]

1)ポリカーボネートの固有粘度[η]:塩化メチレン中20℃ウベローデ粘度管にて測定した。

【0059】2)色相:

(a)チップ色相:チップ色相を日本電色(株)製Z-1001DP色差計によりチップカラーL/a/b値を測定した。

(b)成形品色相:50mm×50mm×5mmの平板を住友重機(株)製ネオマットN150/75射出成形機によりシリンダー温度280度C成形サイクル3、5秒で成形し、平板のb値を日本電色(株)製Z-1001DP色差計により測定した。b値が大きいほど色相が悪いことを示す。

【0060】3)透明性:平板の全光線透過率を日本電色(株)製NDH-Σ80により測定した。全光線透過率が高いほど透明性がよいことを示す。

【0061】4)末端水酸基濃度:サンプル0.02gを0.4mlのクロロホルムに溶解し、20℃で1H-NMR(日本電子社製EX-270)を用いて、末端水酸基、及び末端フェニル基を測定し、末端水酸基濃度を測定した。

【0062】5)溶融粘度安定性:レオメトリックス社のRAA型流動解析装置を用い窒素気流下、剪断速度1rad/sec、300℃で測定した溶融粘度の変化の絶対値を30分間測定し、1分当たりの変化率を求めた。ポリカーボネート樹脂組成物の長期安定性が良好であるためには、この値が1%を超えてはならない。

【0063】

【表1】



[illegible]

【0065】注1) DBSPドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩;ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを水/アセトン(50/50)容積比、市販の等モルのテトラブチルホスホニウムクロミドと反応、メチレンクロリドで抽出した。メチレンクロリド溶液を水洗後真空下留去し、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩をとしさらにアセトン溶媒中、イオン交換樹脂、活性炭処理した。

【0066】注2) TDBPP; トリス(2, 4-ジ-  
テールフェニル)フォスフェイト; 市販品を同上T  
PNPPをアセトン溶媒中、イオン交換樹脂処理、更に  
活性炭処理した。

【0067】注3) ODP: オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート; 市販品 ※実施例、比較例とも処理品(下記注4)使用に付き表中に注3はありません。

【0068】注4) 上記ODPをアセトンに溶解、活性炭処理を加えた。

【0069】注5) PTS; ペンタエリスリトールテトラステアレート; ペンタエリスリトールとステアリン酸クロリドよりテトラエチルアミンを酸受容体としてテトラヒドロフラン中反応合成した。得られたテトラフラン溶液を、活性炭処理した後、テトラヒドロフランを減圧下、留去した。

【0070】注6) GMS; グリセリンモノステアレート; 市販品をアセトンに溶解、活性炭処理、アセトンを減圧下除去した。

【0071】注7) PTSB; P-トルエンスルホン酸ブチル、市販品をアセトンに溶解、活性炭2wt%添加、一昼夜処理後、活性炭をろ過後、アセトンを減

圧下除去した。

【0072】注8) TMAH; テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

【0073】注9) TBPH; テトラブチルホスフォニウムヒドロキシド

【0074】注10) SAMDPC; フェニルクロロフォーマートとサリチル酸メチルを塩化メチレン中、少過剰のトリエチルアミンを酸吸収剤として反応させた。得られた、塩化メチレン溶液を水洗、さらに希塩酸水溶液で中和後、3ないし5回水洗を繰り返した。得られた、塩化メチレン溶液を、イオン交換樹脂処理、活性炭処理した後、溶媒を真空留去、得られた結晶をキシレンより再結晶化した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 勝司  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社  
岩国研究センター内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AC01 AC02 AD10  
BA02 BA03 BA05 BA07 BB04A  
BB05A BB06A BB09A BB12A  
BB13A BB13B BD04A BF09  
BF14A BF25 BG05X BG07X  
BG08X BG24X BH02 CA04  
CA06 CB05A CB06A CC06A  
CD03 DB07 DB10 DB13 EA02  
EB05A EC06A HC02 HC04A  
HC05A JA091 JA111 JA121  
JA161 JA171 JA201 JA261  
JB131 JB171 JC031 JC091  
JC631 JE182 JF021 JF031  
JF041 JF051 KB05 KE05